

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11071554  
PUBLICATION DATE : 16-03-99

APPLICATION DATE : 29-08-97  
APPLICATION NUMBER : 09234576

APPLICANT : NIPPON ZEON CO LTD;

INVENTOR : YAGISHITA SHIGERU;

INT.CL. : C09J 5/02 C08J 5/12 C08J 7/02 // B29C 65/48 B29K 86:00

TITLE : BONDING OF NORBORNENE-BASED RESIN MOLDED PRODUCT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To smoothly conduct a bonding of the subject molded products to each other, or bonding of the subject molded product to another adherend even just after subjected to reaction injection molding, by previously treating the surface of norbornene-based resin molded product (s) with an organic solvent including a ketone-based solvent.

SOLUTION: The surface of norbornene-based injection molded product (s) obtained by reaction injection molding process is previously treated with a mixed solvent containing  $\geq 40$  wt.% of a  $\geq 4$ C ketone-based solvent and/or a  $\geq 2$ C carboxylic ester-based solvent followed by conducting a bonding of the norbornene-based resin molded products to each other and/or bonding of the molded product to anotherly adhering via an adhesive.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-71554

(43)公開日 平成11年(1999)3月16日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	FI
C 0 9 J 5/02		C 0 9 J 5/02
C 0 8 J 5/12	CEZ	C 0 8 J 5/12 CEZ
7/02	CEZ	7/02 CEZA
// B 2 9 C 65/48		B 2 9 C 65/48
B 2 9 K 86:00		
審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)		

(21)出願番号 特願平9-234576

(22)出願日 平成9年(1997)8月29日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 城戸 隆則

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 八木下 茂

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号  
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(54)【発明の名称】 ノルボルネン系樹脂成形品の接着方法

(57)【要約】

【課題】RIM成形直後においても他の物品との接着剤での接着を十分に行うことができる、RIM成形されたノルボルネン系樹脂成形品の接着方法を提供すること。

【解決手段】本発明の接着方法は、ノルボルネン系樹脂成形品と被着体とを接着剤で接着するに際し、前記ノルボルネン系樹脂成形品の表面を前以て、炭素数4以上のケトン系溶剤もしくは炭素数2以上のカルボン酸エステル系溶剤の少なくとも一種を含む有機溶剤で処理することからなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応射出成形法によって得られるノルボルネン系樹脂成形品同士及び又は該ノルボルネン系樹脂成形品と他の被着体とを接着剤で接着するのに際し、該ノルボルネン系樹脂成形品の表面を前もって、炭素数4以上のケトン系溶剤もしくは炭素数2以上のカルボン酸エステル系溶剤の少なくとも一種を含む有機溶剤で処理することからなるノルボルネン系樹脂成形品の接着方法。

【請求項2】 前記有機溶剤が、炭素数4以上のケトン系溶剤もしくは炭素数2以上のカルボン酸エステル系溶剤の少なくとも一種を40重量%以上含有する混合溶剤である請求項1記載のノルボルネン系樹脂成形物の接着方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ノルボルネン系樹脂成形品の有利な接着方法に関する。このノルボルネン系樹脂成形品は、反応射出成形法(Reaction Injection Molding、RIM成形法)によって成形される。この成形品は、反応射出成形に際して、芯材を用い、その外周をノルボルネン系樹脂で被覆するように製造したものを含む。

【0002】本発明は、ノルボルネン系樹脂成形品の接着方法に関するものであり、更に詳しくは該成形品の表面を特定の有機溶剤で処理することにより優れた接着性を提供することができる。

【0003】

【従来の技術】反応射出成形(RIM成形)によって得られるノルボルネン系樹脂成形品は、自動車や建機機のハウジング、ボディー等に広く利用されている。該成形品は製品としての外観性が重視されるため、ノルボルネン系樹脂成形品の製品面となる成形品の表面側の金型温度は成形品の裏面側よりも金型温度を高くして反応射出成形するのが一般的である。このような場合、金型温度が低くなる成形品の裏面は、未反応モノマーのゲル化物や残留モノマー(両者をまとめてベタツキという)の量が多くなることがある。

【0004】このように表面がベタツキで汚れたノルボルネン系樹脂成形品を成形直後に接着剤で接着しようとすると、該成形品の表面のベタツキ等が邪魔をして接着をうまく行うことが困難なことがあり、この接着力を改良する必要がある。ノルボルネン系樹脂成形品の表面側には塗装することがある。表面側の表面はベタツキは少ないが、表面を特定の溶剤で拭くと塗装の接着力が向上することが知られている(特開平5-93079号公報、特開昭63-278583号公報)。この場合の溶剤としては、ケトン系溶剤やエステル系溶剤よりも低級アルコール系溶剤の方が優れていることが、これらの公開公報に開示されている。しかし、ベタツキの多い裏面側をどう処理す

れば良いのか、塗装についての技術が接着について応用できるかどうかは開示も示唆もない。

【0005】また、熱硬化性樹脂やポリオレフィン(ポリエチレンやポリプロピレンなど)への接着力試験の標準的な方法としてJIS K6848にこれらの樹脂の表面をアセトンで拭いて処理することが規定されている。しかし、このアセトンで処理することは成形品の表面を標準的な状態にすることを意図したものであり、ノルボルネン系樹脂成形品の裏面側の接着力の改良に効果は期待できず、本発明者らの検討した結果では、実際にアセトンで処理しても接着力改良効果は不十分であった。

【0006】このため、成形直後に接着を行なう場合は該成形品の表面をサンディングして、硬化が不十分な未反応部分を取り除くかもしくは成形後1週間程度空気中に放置してから接着を行なわなければならないため、生産性が極端に劣るという欠点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、反応射出成形直後においても表面をサンディングや長期の養生なしに他の被着体との接着を接着剤で十分に行なうことができる、反応射出成形されたノルボルネン系樹脂成形品の接着方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の接着方法は、ノルボルネン系樹脂成形品と他の被着体とを接着剤で接着するのに際し、前記ノルボルネン系樹脂成形品の表面を前もって、炭素数4以上のケトン系溶剤もしくは炭素数2以上のカルボン酸エステル系溶剤の少なくとも一種を含む有機溶剤、もしくはこれらを単独系、混合系で40重量%以上含有する混合溶剤で処理することを特徴とする。

【0009】ここで、炭素数4以上のケトン系溶剤もしくは炭素数2以上のカルボン酸エステル系溶剤の少なくとも一種を含む有機溶剤で処理するとは、これらを含浸させたウェットスポンジ、ハケ等でノルボルネン系成形品の表面を拭く等してその表面の汚染物を除去することという。このように前もって炭素数4以上のケトン系溶剤もしくは炭素数2以上のカルボン酸エステル系溶剤の少なくとも一種を含む有機溶剤で処理するため、反応射出成形されたノルボルネン系樹脂成形品と他の被着体との接着剤での接着が反応射出成形直後においても良好となる。

【0010】

【発明の実施の形態】ノルボルネン系樹脂を得るために用いられるノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環を有するシクロオレフィンであって、その代表例としては、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエンなどが挙げられる。

(3)

特開平11-71554

【0011】これらのモノマーを反応射出成形によって塊状重合するには、メタセシス触媒と活性剤が用いられる。塊状重合において用いられるメタセシス触媒は、六塩化タングステンや、トリドデシルアンモニウムモリブデート、トリ（トリドデシルアンモニウム）モリブデートなどの有機モリブデン酸アンモニウム塩などのノルボルネン系モノマーの塊状重合用触媒として公知のメタセシス触媒が用いられるが、これらのうち有機モリブデン酸アンモニウム塩が特に好ましい。

【0012】また活性剤としては、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリドなどのアルキルアルミニウムハライド、これらのアルキルアルミニウムハライドのアルキル基の一部をアルコキシ基で置換したアルコキシアルキルアルミニウムハライド、有機スズ化合物などが挙げられる。ノルボルネン系樹脂は、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体（SB R）、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体（SBS）、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）等のエラストマーをモノマーに予め添加することにより成形品の強度等を改良することができる。

【0013】反応射出成形の前準備としてノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒、および活性剤を主材とする反応射出成形用材料を、ノルボルネン系モノマーとメタセシス触媒からなる液と、ノルボルネン系モノマーと活性剤からなる液との安定な2液に分けて別の容器に入れておく。この2液を混合し、金型内に射出して塊状重

合させる。

【0014】金型温度は10～150℃が好ましい。金型温度が低すぎると重合反応速度が遅くなり効率が悪く、高すぎると樹脂の炭化がおこなることがある。金型圧力は通常0.1～100kg/cm<sup>2</sup>の範囲で行なうのが通常である。反応液の重合終了時間は、反応液の各成分、種類、濃度によって調整することができ、適宜選択することができるが、通常、反応液の注入終了後30秒～20分である。

【0015】上記の条件にて反応射出成形されたノルボルネン系樹脂成形品と接着させるべき他の被着体とは、特に限定されるものではないが、例えば、別のノルボルネン系樹脂成形品、塩化ビニル樹脂成形品、ウレタン系樹脂成形品、エポキシ系樹脂成形品等があげられる。用いる接着剤としては、通常の合成樹脂接着用のものでよく、例えば、ポリウレタン系接着剤（1液型又は2液型）、エポキシ樹脂系接着剤（1液型又は2液型）、ポリサルファイド系接着剤、シリコン系樹脂接着剤（1液型又は2液型）、変成シリコン系接着剤、エポキシ-変成シリコン系接着剤、ブチルゴム系接着剤等を挙げることができる。このうちコスト面や作業上の面から1液型ポリウレタン系接着剤またはブチルゴム系接着剤が多く用いられる。

【0016】ケトン系溶剤は、下記の一般式Iを有する有機溶剤である。

【0017】

【化1】



(R<sub>1</sub> : C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub> の炭化水素基、

R<sub>2</sub> : C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> の炭化水素基、

R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> とで C<sub>3</sub> ~ C<sub>16</sub> の環を形成してもよい)

【0018】このケトン系溶剤はアセトン以外の脂肪族ケトン系溶剤であること以外に特に限定されるものではないが、好ましくは、一方のアルキル基（R<sub>1</sub>）の炭素数がC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>、他方のアルキル基（R<sub>2</sub>）の炭素数がC<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub>の脂肪族ケトンであるか、もしくはアルキル基R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>同士で環構造を形成する脂環式ケトンである。全炭素数（R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とカルボニル基を合わせた炭素数）がC<sub>4</sub> ~ C<sub>17</sub>であるのが好ましい。例えば、メチルアセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、2,6,8-トリメチル-チノナノン、アセトニルアセトン、ジアセトンア

ルコール、メシチルオキシド、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ホロン等が挙げられる。ケトン系溶剤は使用後に揮発して、成形品がすぐに乾いた状態になることが好ましい。揮発性の点からC<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub>が好ましく、C<sub>4</sub> ~ C<sub>6</sub>がさらに好ましい。このうち、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）が特に好ましく用いられる。

【0019】ケトン類の中でアセトンだけが不適当であるが、その理由は以下のように考えられる。本発明の前処理には、二つの特徴が必要である。一つは、拭ったときにベタツキをとり除く能力がなければならない。二つめは、成形品の表面を膨潤したり侵してはならない。ベタツキをとり除くことができなければ接着力を改良することはできず、逆に膨潤するほど強い溶剤であればかえ

(4)

特開平11-71554

って表面が汚され、接着力が低下すると考えられる。このため、塗装の前処理では表面側の処理には好適であったアルコールが、裏面側の処理ではベタツキをとり除くことができなくて不適当になったものと考えられる。同様にケトン類の中でアセトンだけが特に効果が劣るのはアセトン(C<sub>3</sub>)とメチルエチルケトン(C<sub>4</sub>)の間に、ベタツキをとり除きかつ成形品を汚さないクリティカルな溶解力の境界があるためと考えられる。

【0020】エステル系溶剤は、1価又は2価以上の多価カルボン酸と、1価又は2価以上の多価アルコールのエステル化物である。エステル系溶剤は、特に限定されるものではないが、好ましくは炭素数C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>のカルボン酸(1価又は2価)と炭素数C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>の脂肪族アルコールからなるものであり、全炭素数(カルボン酸の炭素数とアルコールの炭素数の和)はC<sub>2</sub>～C<sub>16</sub>である。例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第二ブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸メチルイソアミル、酢酸メトキシブチル、酢酸第二ヘキシル、酢酸-2-エチルブチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-ブチル、酪酸イソアミル等が挙げられる。ケトン系溶剤の場合と同様に揮発性の点からC<sub>2</sub>～C<sub>10</sub>が好ましく、C<sub>3</sub>～C<sub>6</sub>がさらに好ましい。このうち酢酸エチルが特に好ましく用いられる。

【0021】本発明では、ノルボルネン系樹脂成形品と他の被着体を接着剤で接着するに際し、このノルボルネン系樹脂成形品の表面を前もって、炭素数4以上のケトン系溶剤もしくは炭素数2以上のカルボン酸エステル系溶剤の少なくとも一種を含む有機溶剤で処理した後、ノルボルネン系樹脂成形品と他の被着体とを接着剤で接着

させるのである。「前もって」は接着をするのに先立ってということであり、前処理をしてから接着するまでの時間は特に制限されない。直後(3分以内)に接着を行っても3ヵ月間後に接着を行っても同様の効果が得られた。したがって、前処理から接着までの時間は通常1分～3ヵ月程度が可能であり、接着後の完成品の生産性から1分から30日程度が妥当である。

【0022】また、接着剤で接着させる前にノルボルネン系樹脂成形品の表面にプライマーを塗布してもよい。プライマーはいずれでもよいが、例えば、ウレタン系プライマー、エポキシ系プライマー、シリコン系プライマー等があげられる。

【0023】

【実施例】

実験1 剥離試験(1成分系ウレタン接着剤の場合)  
反応射出成形法によって成形されたポリジシクロペンタジエン板状成形物(金型温度30～40℃)(2.5×10×0.5cm)(日本ゼオン株式会社製)の2板の表面をそれぞれ反応射出成形直後に表1に示す処理溶剤で拭ってからプライマーRC50E(横浜ゴム株式会社製)を塗布、オーブントイム5～15分とり、1成分系ウレタン樹脂接着剤HJS-100(横浜ゴム株式会社製)を用いてその2板の裏面を図1に示すように接着させ(すなわち、図1に示すように板状成形物Aの裏面と板状成形物Bの裏面とを接着剤Mを介して接着させ)、2枚積層体を作製した。

【0024】この積層体を20℃×60%RH恒温室内に7日放置後、図2に示すように引張速度50mm/分で矢印T方向に引っ張って剪断引張強度を調べた。ただし接着面積を2.5cm×2.5cm、厚みは0.2cm一定とした。

【0025】

【表1】

評価	接着処理方法	比較例					実施例		
		ソルフィン	表面溶剤 処理なし	アセトン 脱脂	キシレン 脱脂	エタノール 脱脂	酢酸エチル 脱脂	MEK 脱脂	MIBK 脱脂
剪断強度(kgf/cm <sup>2</sup> )		68	41	41	40	39	68	72	69
破壊状況		CF	AF	AF	AF	AF	CF	CF	CF

破壊モード CF: 接着剤層破壊

AF: プライマー-被着体間破壊

剪断強度はn=3の平均値。

【0026】表1から明らかなように、表面溶剤処理しないもの、アセトン表面処理したもの、およびキシレン

又はエタノール処理したものに比して、酢酸エチル、MEK(メチルエチルケトン)、MIBK(メチルイソブチルケトン)

RECEIVED TIME JUL 30 4:43PM

(5)

特開平11-71554

チルケトン) 表面処理したものが接着性に優れ、サンディングを施したものと同等の接着性を示していることが判る。

実験 I I 剥離試験 (2成分系エポキシ接着剤の場合)  
実験 I と同様の金型温度 30~40℃にて RIM 成形されたポリシクロペンタジエン板状成形物 (2.5×10×0.5cm) (日本ゼオン株式会社製) の 2 板の表面をそれぞれ RIM 成形直後に表 2 に示す処理溶剤で拭って

から 2 成分系エポキシ樹脂接着剤 (横浜ゴム株式会社製) を用いてその 2 板の接着面を合わせて接着させ、得られた 2 枚積層体を 20℃×60%RH 恒温室下に 7 日放置後、引張速度 50mm/分での剪断強度を調べた。ただし接着面積は 2.5cm×2.5cm、厚みは 0.2cm 一定とした (図 1、図 2 参照)。

【0027】

【表 2】

表 2

		比 較 例			実 施 例		
評 価	接着処理方法	サンディング	処理なし	アセトン 脱 脂	酢酸エチル 脱 脂	MEK 脱 脂	MIBK 脱 脂
剪断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		40	20	20	38	40	39
破 壊 状 況		AF	AF	AF	AF	AF	AF

破壊モード AF: プライマー-被着体間剥離。

【0028】表 2 から明らかなように、破壊モードはすべてプライマー-被着体間剥離であるものの、酢酸エチル、MEK、MIBK 脱脂処理したものは、サンディングと同等の剪断強度を示す。これは明らかに処理なし又はアセトン脱脂と比較すると良好な接着性を得ている。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ノルボルネン系樹脂成形品同士又はこの成形品と他の被着体とを接着剤で接着するに際し、このノルボルネン系樹脂成形品の表面を前もってエステル系溶剤またはケトン系溶剤 (ただしアセトンは除く) で処理するため、RIM

M 成形されたノルボルネン系樹脂成形品 (例えば、ポリシクロペンタジエン成形物) 同士又はこの成形品と他の被着体との接着剤での接着を RIM 成形直後においても良好に行なうことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

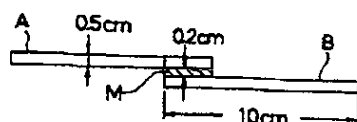
【図 1】本発明における剥離試験の一例を示す断面図である。

【図 2】本発明における剥離試験の一例を示す平面図である。

【符号の説明】

A 板状成形物 B 板状成形物 M 接着剤

【図 1】



【図 2】

